

アルミニウムの孔食に関する研究

著者	杉本 克久
号	199
発行年	1968
URL	http://hdl.handle.net/10097/8935

氏 名 (本 籍) 杉 本 克 久 (愛 知 県)

学 位 の 種 類 工 学 博 士

学 位 記 番 号 工 博 第 1 9 9 号

学 位 授 与 年 月 日 昭 和 4 4 年 3 月 2 5 日

学 位 授 与 の 要 件 学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当

研 究 科 専 門 課 程 東 北 大 学 大 学 院 工 学 研 究 科
(博 士 課 程) 金 属 工 学 専 攻

学 位 論 文 題 目 アルミニウムの孔食に関する研究

(主 査)

論 文 審 査 委 員 教 授 森 岡 進 教 授 下 平 三 郎

 教 授 井 垣 謙 三 教 授 沢 田 可 信

論 文 内 容 要 旨

アルミニウム (以下 A1 と記す) およびその合金の水溶液中における孔食の有効な防止法の発見と優れた耐孔食 A1 合金の開発の手掛りをつかむことを期待して、純 A1 の孔食機構を解明するための基礎的研究を行なった。孔食は材料側の因子と環境側の因子とが相互に作用し合うことによって発生する複雑な現象であるので、本研究では環境側の酸化力を任意に定めることが出来、かつ孔食溶解速度を電流の変化として定量的にとらえることが出来る利点のあるポテンシオスタットによる電気化学的方法を採用した。試料としては地金純度が 99 % ~ 99.999 % の範囲の四種類の純 A1 と、合金元素含有量を広い範囲にわたって変化させた二元系 A1 合金 (合計 3 1 種類) を使用した。

研究の内容は次の三項目に分けることが出来る。

- (1) 孔食発生条件とそれに影響をおよぼす因子
- (2) 孔食溶解中の諸現象とそれに影響をおよぼす諸因子
- (3) Al/溶液界面の諸性質と孔食の関係

以下に上記の項目に従い、本研究で明らかにしたAlの孔食現象について概説する。

1 孔食発生条件とそれに影響をおよぼす諸因子

Cl^- , Br^- , I^- などのハロゲン・イオンを含む水溶液中でAlを或る特定の電位以上にアノード分極すると電極面に孔食が発生する。この電位を孔食電位と称する。その値は溶液のpHや温度によってはほとんど変わらないがハロゲン・イオンの種類と濃度によって変化する。ハロゲン・イオン濃度の対数と孔食電位は比例しており、その比例係数はハロゲン・イオンの種類によらず純Alでは約-0.12である。このことは孔食発生の機構がハロゲン・イオンの種類によって変わらないことを意味している。孔食電位の値は合金元素の種類と量によっても変化する。合金元素の中で合金の孔食電位を純Alの値よりも貴に移行させるのはCuだけであり、Alの耐食性を高める元素として知られているMg, Mnなどはいずれも孔食電位を卑にする。しかしながら空気を飽和したNaCl水溶液中における溶存酸素還元電流は、Cuが合金されると大きくなるのに対してMg, Mnが合金されたときには小さくなり、後者の元素を含むAl合金は腐食が進行しにくいことを示している。したがってAlおよびその合金のように材料による孔食電位の違いが比較的小さく、また実際の使用条件下で自然電極電位が孔食電位域内に入っている場合には、耐孔食性の比較に孔食電位を用いるよりもカソード分極の大きさを用いた方がよい。

孔食発生には誘発期間が存在し、この期間が長いことは耐孔食性の上で好ましい。誘発期間は溶液側の条件が同一である場合には設定電位の ΔE_{pit} (設定電位と孔食電位の差)が小さいほど長くなり、 ΔE_{pit} が同じ電位であればpHが大きいほど、また予備処理電位が貴であるほど長くなるが、NaCl濃度には影響を受けない。ただし設定電位を固定して ΔE_{pit} が変化する場合には、誘発期間はNaCl濃度が大きくなるほど短くなる。

2 孔食溶解中の諸現象とそれに影響をおよぼす諸因子

同一材料の異なった溶液中における孔食溶解速度、または同一溶液中における種々の材料の孔食溶解速度を互いに比較する場合、孔食発生のための設定電位の ΔE_{pit} を一定にして孔食溶解速度を求めればよい。 ΔE_{pit} が一定であればAlの孔食溶解速度は材料によって決り、ハロゲン・イオンの種類にはよらない。この場合の孔食溶解速度はビット1個当りの成長速度よりもビット数の増加速度によって支配されている。Alに同一量の合金元素を添加した場合、

ΔE_{pit} を一定にしたときの Al 合金の孔食溶解速度の増加に対する合金元素の影響は $Fe > Mg > Mn > Si > Cu$ の順である。Al の孔食溶解速度は一般に地金純度が低いほど大きい、これは地金の不純物中に Fe および Mg が含まれているためである。純 Al について孔食電流の温度変化から溶解の活性化エネルギーを求めると 8.2 Kcal/mole となり、また活性なピット内面のアノード分極曲線のターフェル係数を数学的に求めると $310 \sim 217 \text{ mV}$ なる値が得られるところから、ピット内部では比較的大きな分極が起っていると考えられる。

同一時間内に試料表面に発生するピットの数は、Al の地金純度と合金元素の種類、NaCl 濃度、溶液の pH、設定電位 (ΔE_{pit} の大きさ) によって変る。溶液側の条件が一定である場合には、Al の地金純度が低いほど、また合金量が同一であれば $Fe > Mg > Mn > Si, Cu$ の順でピットの発生数は多くなる。同じ試料に対しては溶液の pH が小さいほど、設定電位の ΔE_{pit} が大きいほど、そして NaCl 濃度が大きいほどピットの発生数は多い。

活性溶解中のピット内部では Cl^- イオンに富んだ pH の低い侵食性の溶液が生成し、この溶液が外部に流出して来るためピットが成長するにつれて表面近傍の溶液の組成も変化し、ついには沖合の溶液とは著しく pH の異なった溶液層が表面近傍に形成される。この層の pH は沖合の溶液の pH が 10.6 の時でも 3 くらいであると推定できる。

3 Al/溶液界面の諸性質と孔食の関係

アノード分極曲線の測定と同時に各電位における界面インピーダンスを測定することによって、自然電極電位から孔食電位にいたるまでの間の電位域における表面皮膜の諸性質を知ることができた。界面インピーダンスの変化は電位に依存しており、またその大きさは Al の地金純度、合金元素の種類、溶液の pH、ハロゲン・イオンの濃度などによって変化する。Fig. 1 に 1N-NaCl 水溶液の pH を 5.60 から 11.15 にわたって変化させた場合における界面インピーダンスの容量成分の実測値と抵抗成分の実測値が電位によって変化する様子を示した。不動態領域における界面インピーダンスは表面皮膜のインピーダンスに支配されているので、界面インピーダンスの変化から皮膜の変化が判る。Fig. 2 に $pH = 10.6$ の 1N-NaCl 水溶液中における 99.99% Al の皮膜の諸性質の電位による変化を示した。これによると自然電極電位と孔食電位の丁度中間当りの電位で皮膜は最も薄くなるが、皮膜の誘電損失 ($\tan \delta$) および比抵抗はその電位付近でそれぞれ最小および最大となり、皮膜内の欠陥は少ない。これに対して孔食電位付近では皮膜は厚く成長しているが、この時の皮膜の $\tan \delta$ は大きくまた比抵抗は小さいことから皮膜内の欠陥が増していることが判る。皮膜内の欠陥濃度は溶液の NaCl 濃度および pH にも依存しており、NaCl 濃度が大きいほどまた pH が大きいほど同じ電位で生成する皮膜の $\tan \delta$ は大きくなる。孔食発生直前の電位における膜厚は、NaCl 濃度および溶液の pH が変わってもほ

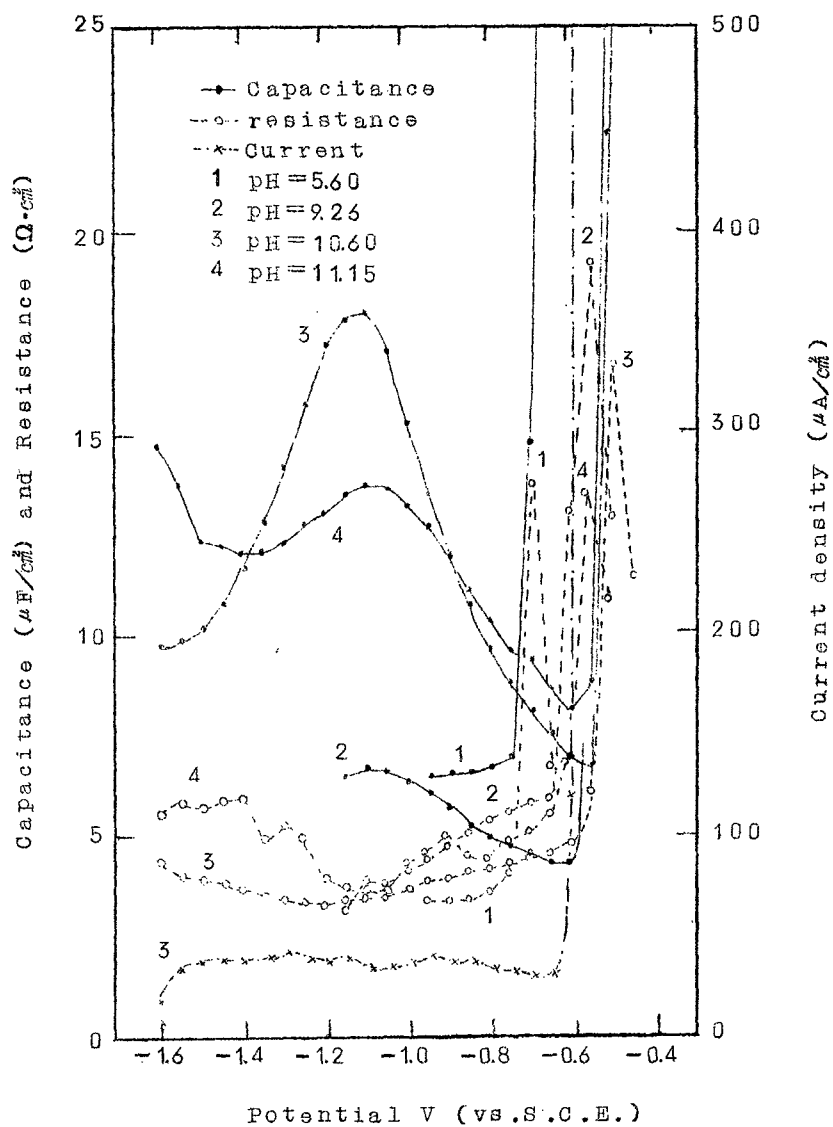


Fig.1 Effect of solution pH on impedance of electrode / electrolyte interface under anodic polarization.
specimen : 99.99% Al
solution : 1N NaCl

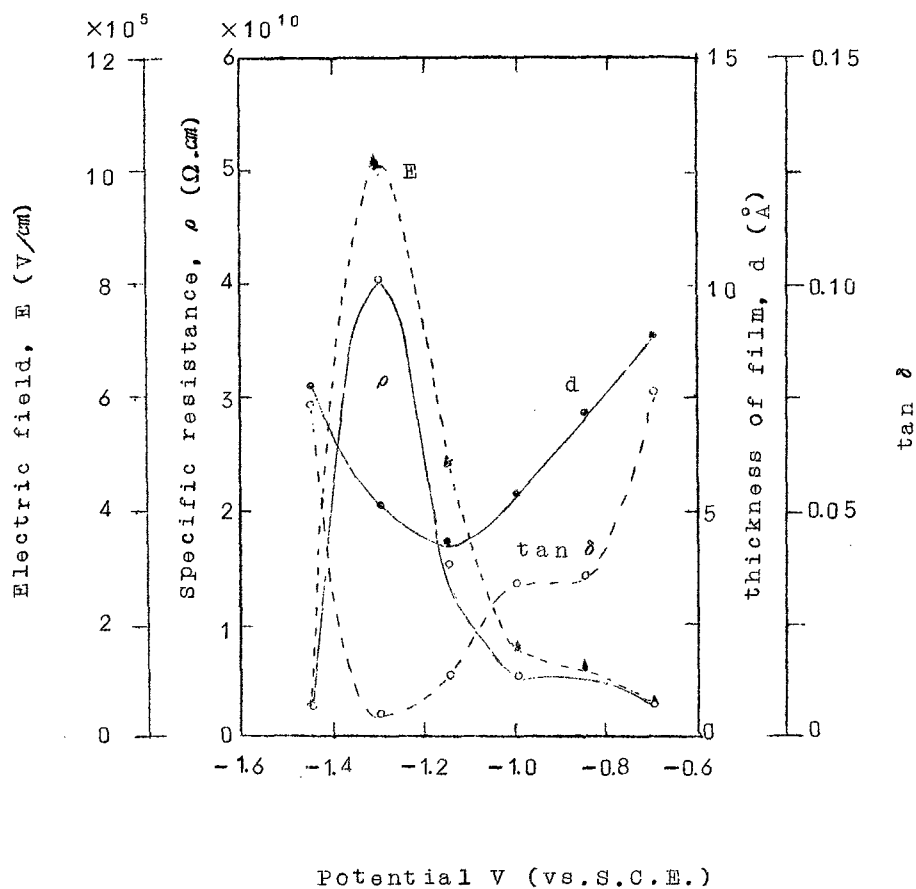


Fig.2 Change in film thickness d , specific resistance ρ , $\tan \delta$, and electric field strength E . of surface oxide film of 99.99% Al in 1N-NaCl solution (pH=10.6) under anodic polarization.

とんど同じである。孔食電位付近で皮膜の欠陥濃度が高くなり電導度が大きくなることは、アノード的に見れば皮膜の溶解が容易になり、カソード的に見れば溶存酸素の還元電流が大きくなることにつながるので、非常に孔食が発生し易い状態になったことを意味している。

孔食誘発期間中に測定した界面インピーダンスにはまったく変化がみとめられないことから、孔食の発生と直接関連した皮膜内の変化は極めて局部的な、かつ微小なものであると考えられる。しかしながら孔食誘発期間の長短は予備処理期間中に生じた皮膜の性質に依存している。すなわち、皮膜の厚さおよび性質が同じであれば孔食発生のための設定電位が貴なほど誘発期間は短くなり、また皮膜の厚さおよび孔食発生のための設定電位が同じであるときには皮膜の $\tan \delta$ が小さいものほど誘発期間は長い。

孔食の発生とその成長によって界面インピーダンスも変化する。インピーダンスを抵抗と容量の直列結合として測定した場合、孔食発生初期のインピーダンスの変化は抵抗成分の方に敏感に現われ、孔食電流の増減とよく対応した増減の変化を示す。容量成分は孔食が相当発達した段階になって初めて変化し、孔食電流の増加とともに大きくなる。孔食溶解によって抵抗成分も容量成分も大きくなるが、この段階の溶解の途中で分極電流を切断し、その直後にインピーダンスを測定した場合には抵抗成分の増加分は消えてしまうが、容量成分の方は大きくなったままである。したがって孔食溶解にともなう上述の界面インピーダンスの変化はファラデー・インピーダンスによるものと思われる。孔食発生初期に抵抗成分が著しく大きくなる現象は他の金属に比べてA1に特に明瞭に現われるので、今後さらに深く検討すれば各金属による孔食溶解機構の特徴をつかむことが出来ると考えられる。

審 査 結 果 の 要 旨

A1 や不銹鋼の如く不働態皮膜によって優れた耐食性を示す金属材料には孔食と称する極めて有害な局部的腐食を生ずる欠点がある。孔食の発生機構については未だほとんど解明されていないが、この解明は腐食科学における重要な課題の一つである。著者はA1の孔食発生に影響する諸因子を明らかにすると共に、孔食機構の研究手段として孔食発生過程における界面インピーダンスの変化を追跡、解析する方法を考案し、この種の研究を一步前進させることに成功した。本論文はこの研究結果をまとめたもので10章より成る。

第1章は緒論、第2章は試料および実験方法の記述である。第3章はハロゲン化物水溶液中におけるA1の分極挙動、第4章は陰極分極曲線、第5章は孔食電位、第6章は孔食溶解速度、第7章は孔食溶解による電極近傍の溶液の変化についての実験結果を述べたものである。これは孔食発生の条件および孔食成長中の諸現象に及ぼす諸因子を系統的に詳細に調べたもので、孔食電位測定法の比較検討、孔食発生の誘発期間の測定、孔食内部の陽極分極の数学的解析などの新しい知見を加えている。

第8章は塩化物水溶液中におけるA1の界面インピーダンス、第9章は孔食挙動と界面インピーダンスの関係について行なった実験および考察結果を述べたもので、孔食現象解明のための実験として独創的であり、著者の最も力を注いだ部分である。すなわち直流分極回路に界面インピーダンスの測定回路を組み合わせ、定電位分極下における界面インピーダンスを測定し得るようにし、界面インピーダンスに及ぼす溶液のpH、陰イオンの種類および濃度、A1純度の影響、界面インピーダンスの時間的変化、ヒステリシス、周波数依存性、分極電流切断直後の値などについて詳しく検討している。作用電極近傍のインピーダンスを酸化皮膜のインピーダンス（電気二重層の容量および抵抗を含む）と電解電流によるフェラデーインピーダンスとが並列に結合された電氣的等価回路と考えて電位-インピーダンス曲線を解析している。また並列結合に換算した皮膜物質の容量成分値と抵抗成分値を用いて、皮膜の厚さ、比抵抗、誘電損失、および皮膜内の電位勾配を求め、孔食誘発期間を経て孔食が発生するまでの皮膜の性質の変化を推定している。

従来の直流分極による孔食再現の実験では、大きな濃度分極にかくされて、以上のような皮膜の変化を推定することは不可能であったが、界面インピーダンス測定によって孔食機構解明のための手がかりが得られたと考えられ、この方面の研究に対する大きな貢献である。第10章は総括である。

以上要するに本論文はA1の孔食現象の解明に新しい研究方法を採用して重要な知見を加えたもので、腐食科学を通じて金属工学に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。